

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-125372

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

(51)Int.Cl.

C10L 9/10  
C10L 10/04

**(21)Application number : 03-261868**

**(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD**

**KATO KUNIO**

TAKARADA YASUYUKI

(22)Date of filing : 09.10.1991

(72)Inventor : KATO KUNIO

TAKARADA YASUYUKI

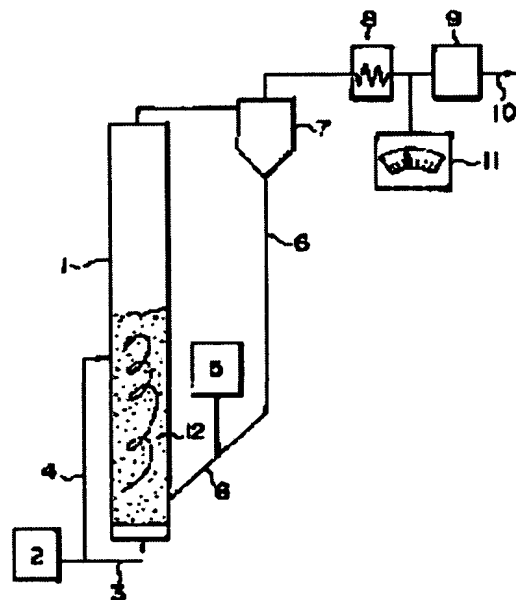
FUJIWARA NAOKI

**(54) COMBUSTIBLE DESULFURIZING AGENT AND METHOD FOR DESULFURIZING COMBUSTION GAS USING THE SAME**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a combustible desulfurizing agent, capable of removing sulfurous acid gas in a combustion gas and having a high desulfurizing efficiency by supporting an alkaline earth metallic compound containing a metal at a specific molar ratio based on the sulfur content on a solid fuel having specified contents of carbon and sulfur.

**CONSTITUTION:** The objective combustible desulfurizing agent is obtained by adding an alkaline earth metallic compound (e.g. calcium hydroxide) to a solid fuel (e.g. brown coal) having  $\leq 78\text{wt.}\%$  carbon content and  $\leq 0.5\text{wt.}\%$  sulfur content on the anhydrous and ashless basis, mixing both, vigorously stirring the mixture at an interval of 6hr, dehydrating the mixture with a screen having 0.25mm mesh size after 24hr, washing the dehydrated mixture with tap water and drying the washed mixture in an electric furnace kept at  $107^{\circ}\text{C}$  for 12hr. The molar ratio (MA/MS) of the alkaline earth metal in the alkaline earth metallic compound to the sulfur in the solid fuel is  $\geq 10$ . Furthermore, the resultant desulfurizing agent is mixed with a fuel and the



prepared mixture 5 is passed through a fuel pipe 6, fed to the bottom of a combustion furnace 1, kept in a fluid state with air 2 for the combustion and burned at 850°C to capture sulfurous acid gas in the combustion gas with the combustible desulfurizing agent to carry out desulfurization.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2904971

[Date of registration] 26.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Anhydrous, the inflammable devulcanizing agent which a carbon content comes to support an alkaline-earth-metal compound with non-ash content criteria to the solid fuel the amount of [ whose ] sulfur is 0.5 or less % of the weight 78 or less % of the weight, and is characterized by the mole ratio (MA/MS) of the alkaline earth metal in the alkaline-earth-metal compound to the sulfur in said solid fuel being ten or more.

[Claim 2] The desulfurization approach of the combustion gas characterized by catching the sulfur dioxide in the combustion gas which the main fuel was burned under existence of an inflammable devulcanizing agent according to claim 1, and occurred by said inflammable devulcanizing agent.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the desulfurization approach of combustion gas of using an inflammable devulcanizing agent and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the sulfur dioxide which occurs in case fuels, such as coal, petroleum coke, a fuel oil, and industrial waste, are burned in a combustion furnace is superfluously discharged by atmospheric air, since pollution problems, such as acid rain, will be caused, removing this is performed before discharging a sulfur dioxide to atmospheric air. And introduce devulcanizing agents, such as a limestone, in a combustion furnace during combustion of a fuel, this and a sulfur dioxide are made to react as the removal approach of such a sulfur dioxide, and there is a method of removing a sulfur dioxide as a calcium sulfate (gypsum fibrosum) (this approach is called conventional approach A below).

[0003] Moreover, the approach of carrying out prehension removal of the sulfur dioxide using the calcium support coal which supported and obtained the calcium oxide for coal so that the mole ratio (MCa/MS) of the calcium in the calcium oxide to the sulfur in coal might become three or less is indicated by the \*\*\*\*\* No. 50040 [ 64 to ] official report (this approach is called conventional approach B below).

[0004] Furthermore, the approach catch and the calcium supported by brown coal removes the sulfur dioxide produced by combustion of calcium support brown coal in the paper "Combustion of Calcium-Exchanged Coal; 2nd Quarterly Report" announced by G.R. Gavalas and others of a cull FORUNIA college of engineering on May 30, 1984 is indicated (this approach is called conventional approach C below).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The above-mentioned conventional approach A which supplies devulcanizing agents, such as a limestone, in a furnace Since the particle size of devulcanizing agents, such as a limestone which can be used industrially, is as large as 1-2mm and a reaction with a sulfur dioxide does not occur inside a cause and a particle only on the particle front face of a devulcanizing agent In order to remove the sulfur dioxide in combustion gas with 90% or more of elimination factor, there is a fault that the devulcanizing agent more than a three to 8 time mol must be supplied to a part for the sulfur contained in a fuel.

[0006] moreover, the case where the mole ratio (MCa/MS) of calcium to the sulfur in coal is three or less by the conventional approach B using calcium support coal -- MCa/MS although desulfurization effectiveness higher than the case where 3 is exceeded is acquired (see a \*\*\*\*\* No. 500040 [ 64 to ] official report, the \*\* (3) page left lower column of 1-3 lines, etc.) -- MCa/MS even if it is the case where it is three or less -- desulfurization effectiveness -- so much -- being alike -- there is a fault of not being high. For example, although bituminous coal is used as coal for supporting calcium in the example of the conventional approach B, since calcium ion exchange ability does not have \*\*\*\*\* in bituminous

coal and a detailed calcium particle cannot be supported, it is MCa/MS. Desulfurization effectiveness is as low as only 43% at 1.16. In addition, this conventional technique B does not use calcium support coal as a devulcanizing agent on the occasion of combustion of coal, petroleum, and industrial waste about combustion of calcium support coal.

[0007] Since it has calcium ion exchange ability with the used expensive brown coal and a detailed calcium particle can furthermore be supported with the conventional approach C using calcium support brown coal, it is MCa/MS. 90% or more of desulfurization effectiveness is acquired by 1.7. However, when bituminous coal, an anthracite, petroleum coke, etc. are used instead of brown coal, since calcium ion exchange ability is low, these are low MCa/MS to say 1.7. There is a fault that desulfurization effectiveness is low then. In addition, this conventional technique C does not use calcium support brown coal as a devulcanizing agent on the occasion of combustion of coal, petroleum, and industrial waste about combustion of calcium support brown coal.

[0008] Therefore, the 1st purpose of this invention cancels the fault of the conventional devulcanizing agent, and is to offer the devulcanizing agent which can remove effectively the sulfur dioxide in the combustion gas produced by combustion of a fuel.

[0009] Moreover, the 2nd purpose of this invention is to offer the approach of desulfurizing combustion gas effectively using the devulcanizing agent which attains the 1st purpose of the above.

[0010]

[Means for Solving the Problem] On anhydrous and non-ash content criteria, the carbon content came to support an alkaline-earth-metal compound to the solid fuel the amount of [ whose ] 78 or less % of the weight and sulfur are 0.5 or less % of the weight, and, as for the 1st purpose of this invention, was attained by the inflammable devulcanizing agent to which the mole ratio (MA/MS) of the alkaline earth metal in the alkaline-earth-metal compound to the sulfur in said solid fuel is characterized by being ten or more.

[0011] The 2nd purpose of this invention burned the main fuel under existence of the above-mentioned inflammable devulcanizing agent, and was attained by the desulfurization approach of the combustion gas characterized by catching the sulfur dioxide in the combustion gas which occurred by said inflammable devulcanizing agent.

[0012] Hereafter, this invention is explained in full detail. In the inflammable devulcanizing agent of this invention, a carbon content uses [ the amount of sulfur ] 0.5 or less % of the weight of a thing 78 or less % of the weight on anhydrous and non-ash content criteria as a solid fuel for supporting an alkaline-earth-metal compound. The reason which limits a carbon content to 78 or less % of the weight is that the rate of the component (for example, functional oxygen groups, such as a carboxyl group or a phenolic hydroxyl group) which can carry out the ion exchange to an alkaline earth metal will decrease relatively, the rate of the component which can carry out sulfur exchange to it being 78 or less % of the weight will increase relatively to the support ability of the alkaline earth metallic compounds to a solid fuel falling, and the support ability of desired alkaline earth metallic compounds will be obtained if it exceeds 78 % of the weight. As for a carbon content, it is desirable that it is especially 70 or less % of the weight.

[0013] Moreover, the reason which limits a part for the sulfur in a solid fuel to 0.5 or less % of the weight is that desired desulfurization effectiveness will be acquired to desulfurization effectiveness falling when the amount of [ in the devulcanizing agent obtained ] sulfur increases and reactivity with a sulfur dioxide falls as it is 0.5 or less % of the weight if it exceeds 0.5 % of the weight. As for a part for sulfur, it is desirable that it is especially 0.2 or less % of the weight.

[0014] As a desirable example of the solid fuel for manufacturing the inflammable devulcanizing agent of this invention, sub-bituminous coal, brown coal, grass peat, peat, etc. are mentioned. The particle size of this solid fuel is so desirable that it is small in order to raise the reactivity of the inflammable devulcanizing agent of this invention, and a sulfur dioxide, for example, especially 0.5mm or less is recommended 2.0mm or less.

[0015] Although there will be especially no limit if alkalinity is shown as an alkaline-earth-metal compound supported by the above-mentioned solid fuel including alkaline earth metal, it is desirable to use the oxide or hydroxide of alkaline earth metal. the -- an example -- \*\*\*\*\* -- CaO -- calcium -- (--

OH --) -- two -- MgO -- Mg -- (-- OH --) -- two -- BaO -- Ba -- (-- OH --) -- two -- SrO -- Sr -- (-- OH --) -- two -- RaO -- Ra -- (-- OH --) -- two -- BeO -- Be -- (-- OH --) -- two although mentioned -- especially -- CaO and calcium (OH)<sub>2</sub> It is desirable.

[0016] Support to the solid fuel of an alkaline-earth-metal compound is performed as follows, for example. That is, the alkaline-earth-metal compound of 1 - 20 weight section is first added to the water 100 weight section, and the solution of an alkaline-earth-metal compound is obtained, and it filters, washes and dries, after throwing the solid fuel of the 1 - 100 weight section into this solution 100 weight section and agitating for 1 to 20 hours.

[0017] Thus, in the obtained alkaline-earth-metal compound support solid fuel, the mole ratio (MA/MS) of alkaline earth metal to sulfur is limited to ten or more. The reason is MA/MS. They are MA/MS to the amount of alkaline earth metal decreasing that it is less than ten, the amount of sulfur increasing on the other hand, and desulfurization effectiveness falling. It is because desired desulfurization effectiveness is acquired as it is ten or more. MA/MS It is desirable that it is especially 50 or more.

[0018] As for the rate of an alkaline-earth-metal compound, in an alkaline-earth-metal compound support solid fuel, it is desirable that it is 5 - 25% of the weight of the whole. If the inflammable devulcanizing agent of this invention which consists of an above-mentioned alkaline-earth-metal compound support solid fuel is introduced into this main fuel in case it burns main fuels, such as coal, petroleum coke, a fuel oil, and industrial waste, so that it may mention later, it can carry out prehension removal of the sulfur dioxide in the combustion gas produced by combustion efficiently.

[0019] Next, the desulfurization approach of the combustion gas using an above-mentioned inflammable devulcanizing agent which consists of an alkaline-earth-metal compound support solid fuel is explained. As for the burning main fuel, the following is mentioned including a part for sulfur.

(i) The false fluid fuel (iii) fuel oil which mixed water for solid fuel (ii) coal, such as coal, petroleum coke, an oil sand, and peat, Liquid fuel (iv) gaseous-fuel (v) contaminants [, such as LPG, LNG, and works exhaust gas ], such as kerosene and alcoholic mixture, at least two sorts of mixture chosen from industrial waste (vi) above-mentioned (i) - (v), such as sludge, plastics, and a sludge,, although combustion of these main fuels is performed at the temperature of 700-950 degrees C Especially in order to gather the desulfurization effectiveness of the above-mentioned inflammable devulcanizing agent, the combustion temperature of 730-880 degrees C is desirable. Although each combustion furnace of the fixed bed, the moving bed, the fluid bed, and a spouted bed mold is used, as for a combustion furnace, it is desirable to use especially a fluidized-bed-combustion furnace. The reason is that combustion temperature can operate a fluidized-bed-combustion furnace at the temperature suitable for 780-900 degrees C and desulfurization. The form of a fluidized-bed-combustion furnace may not be asked, but ordinary pressure or a pressure type is sufficient as it, and it may be a bubbling mold or a cycloid type.

[0020] According to this invention, the inflammable devulcanizing agent which consists of an alkaline-earth-metal compound support solid fuel is made to exist on the occasion of combustion of the above-mentioned main fuel. After this mixes an inflammable devulcanizing agent beforehand to the main fuel before burning, it is attained introducing into a combustion furnace, or by introducing an inflammable devulcanizing agent and a main fuel into coincidence in a combustion furnace, respectively.

[0021] The sulfur dioxide in the combustion gas which produced the main fuel by combustion of a main fuel when it burned under existence of an inflammable devulcanizing agent reacts with an inflammable devulcanizing agent, and serves as a calcium sulfate, and a sulfur dioxide is removed.

[0022] In the inflammable devulcanizing agent of this invention, when alkaline-earth-metal ion carries out the ion exchange to the ion-exchange nature ion in a solid fuel, the alkaline-earth-metal compound is supported by the solid fuel. Therefore, the detailed alkaline-earth-metal compound which covered all the front faces of a solid fuel and was supported by homogeneity exists, and this detailed alkaline-earth-metal compound is used effective in a reaction with a sulfur dioxide. Therefore, high desulfurization effectiveness can be acquired by the amount of few devulcanizing agents used. For example, the supply rate (F) of an inflammable devulcanizing agent is a formula [0023].

[Formula 1]

$$F = \frac{M_A}{M_{\text{tot.S}}}$$

[0024] Although shown by (Mtot.S is the molar quantity for the sulfur contained in total fuel (the solid fuel in an inflammable devulcanizing agent is also included with a main fuel) among a formula, and MA is the molar quantity of the alkaline earth metal contained in an inflammable devulcanizing agent), even when F is 1.0, 90% or more of desulfurization effectiveness can be attained (when the amount of the alkaline-earth-metal compound in an inflammable devulcanizing agent is the sulphuric amount and the sulphuric equivalent in total fuel). Therefore, in the desulfurization approach of the combustion gas of this invention, the value of F may be low compared with the approach of throwing in the conventional limestone etc., and 1.0 or near of those is enough as it.

[0025]

[Example] Hereafter, an example explains this invention further.

[0026] (1) As a solid fuel with which the manufacture alkaline earth metal compound of an inflammable devulcanizing agent is supported, the brown coal from Australia and the State of Victoria (YARUN charcoal) was used. The particle size is 0.25-1.0mm, and the component presentation is as follows. Moisture 34.3wt% ash content 0.7wt% carbon content 42.6wt% (being non-ash content criteria anhydrous, 65.5wt(s)%)

hydrogen 3.0wt% nitrogen content 0.65wt% -- a part for sulfur 0.06wt% (it is 0.09wt(s)% at anhydrous and non-ash content criteria)

[0027] 0.5kg (the JIS 1st class article) of calcium hydroxides was added to 10kg of water as the 2kg of the above-mentioned solid fuels, and an alkaline-earth-metal compound, and it mixed, agitated strongly every 6 hours, and dehydrated 24 hours after using the screen of 0.25mm of openings, 200l. of tap water washed, it dried for 12 hours within the electric furnace held at 107 degrees C, and the inflammable devulcanizing agent of this invention which consists of calcium support brown coal was obtained. The analysis result of this devulcanizing agent is as follows.

(i) Presentation (JIS M 8812)

moisture 6.0wt% ash content 15.7wt% carbon content 51.3wt% hydrogen 3.6wt% nitrogen content 0.78wt% -- a part for sulfur 0.07wt%(ii) calcium content (JIS M 8813)

11.4wt% (Weight Percent of Calcium to Unit Weight of Dry Basis of Support Charcoal)

(iii) The mole ratio of calcium/sulfur (MCa/MS)

MCa/MS = 80[0028] (2) As a main fuel by which desulfurization combustion of the combustion gas is carried out, the bituminous coal from Australia and the State of Queensland (EBENEZA charcoal) was used. The particle size is 2mm or less of whole quantity, and the presentation is as follows.

Moisture 6.4wt% ash content 13.1wt% carbon content 65.1wt% hydrogen 5.2wt% nitrogen content 1.3wt(s)% -- a part for sulfur 2.7kg of 5.4kg of calcium support brown coal obtained above (1) each as an inflammable devulcanizing agent by the 100kg of the 0.43wt% above-mentioned main fuels is mixed, respectively. the mixing ratio (MCa/Mtot.S) of the molar quantity (MCa) of the calcium contained in the calcium support brown coal to the molar quantity (Mtot.S) of the sulfur contained in total fuel -- respectively -- 0. -- the fuel mixture A and B which is 5 and 1.0 was obtained.

[0029] The ordinary pressure circuit system fluidized-bed-combustion furnace shown in drawing 1 was used for combustion of the above-mentioned mixture A and B. In drawing 1, a combustion furnace 1 is 5m in the bore of 100mm, and height, and 12kg of porosity alumina particles 12 with a particle size of 0.1-0.25mm is filled up into the interior with weight as a bed material.

[0030] The combustion air 2 was supplied to this combustion furnace 1 at a rate of 1.2 by stoichiometry to the fuel to the combustion furnace 1. In addition, the combustion air 2 supplied the pars basilaris ossis occipitalis of a combustion furnace 1, and its 35wt(s)% for the 65wt(s)% to the inside step of the secondary air supply pipe 4 to the combustion furnace 1 from the primary-air supply pipe 3.

[0031] The main-fuel-calcium support brown coal mixture 5 (fuel mixture A and B) is supplied to the

lower part of a combustion furnace 1 via a fuel pipe 6 with the speed of supply of 4kg/hr, and it was made to burn at the temperature of 850 degrees C, maintaining a flow condition by the combustion air 2 introduced in the furnace.

[0032] The mixture of the combustion gas after combustion and a particle was led to the cyclone 7 from the crowning of a combustion furnace 1, and gas and a particle were separated here. The separated particle was returned to the combustion furnace 1 by the fuel pipe 6, on the other hand, it was led to the condensator 8 from the crowning of a cyclone 7, and was cooled here, and gas was discharged from the gas duct 10 through the dust separator 9 outside.

[0033] In this example, the gas between a condensator 8 and a dust separator 9 was sampled continuously, sulfur dioxide concentration was measured with the gas analyzer 11, and desulfurization effectiveness was searched for. Moreover, also about the solid content by which uptake was carried out by the dust separator 9, the weight was found and the ash content (JIS M 8812) was measured. A result is shown in Table 1 and drawing 2.

[0034] In addition, as an example of reference, it each mixes each 0.67kg (particle size: 1mm less or equal of whole quantity) of 1.34kg of 2kg of calcium carbonates 4 kg at the 100kg of the same main fuels as an example. The fuel mixture C, D, E, and F whose mixing ratios (MCa/MS) of the molar quantity (MCa) of the calcium contained in the calcium carbonate to the molar quantity (MS) of the sulfur contained in a fuel are 0.5, and 1.0, 1.5 and 3.0, respectively is obtained. The combustion test was performed like [ mixture / C, D, E, and F / this ] the example. The result is also shown in Table 1 and drawing 2.

[0035]

[Table 1]



表 1

	実 施 例		参 考 例			
	燃 料 混合物 A	燃 料 混合物 B	燃 料 混合物 C	燃 料 混合物 D	燃 料 混合物 E	燃 料 混合物 F
$M_{Ca}/M_S$	0.5*	1.0*	0.5	1.0	1.5	3.0
排ガス中の $SO_2$ 濃度 (ppm)	184	31	242	157	82	20
脱硫効率 (%)	49.0	91.5	33.6	57.1	77.2	94.4
排出灰分量 (kg/hr)	—	0.630	—	—	—	0.730

\*  $M_{Ca}/M_{tot.S}$  を示す。

$M_{tot.S}$  : 全燃料 (主燃料とともに可燃性脱硫剤中の固形燃料も含む) に含まれる  
イオウ分のモル量

$M_{Ca}$  : 可燃性脱硫剤に含まれるカルシウムのモル量

[0036] according to the example of reference for attaining 90% of desulfurization effectiveness from the result shown in Table 1 and drawing 2 --  $M_{Ca}/M_S$  according to an example to it being required to be about about three --  $M_{Ca}/M_S$  being possible at about about one -- becoming -- the amount of need calcium -- about -- it can decrease to one third. Moreover, also in a discharge ash content, since the example can decrease about 10% rather than the example of reference, only the part can reduce the processing cost of ash content.

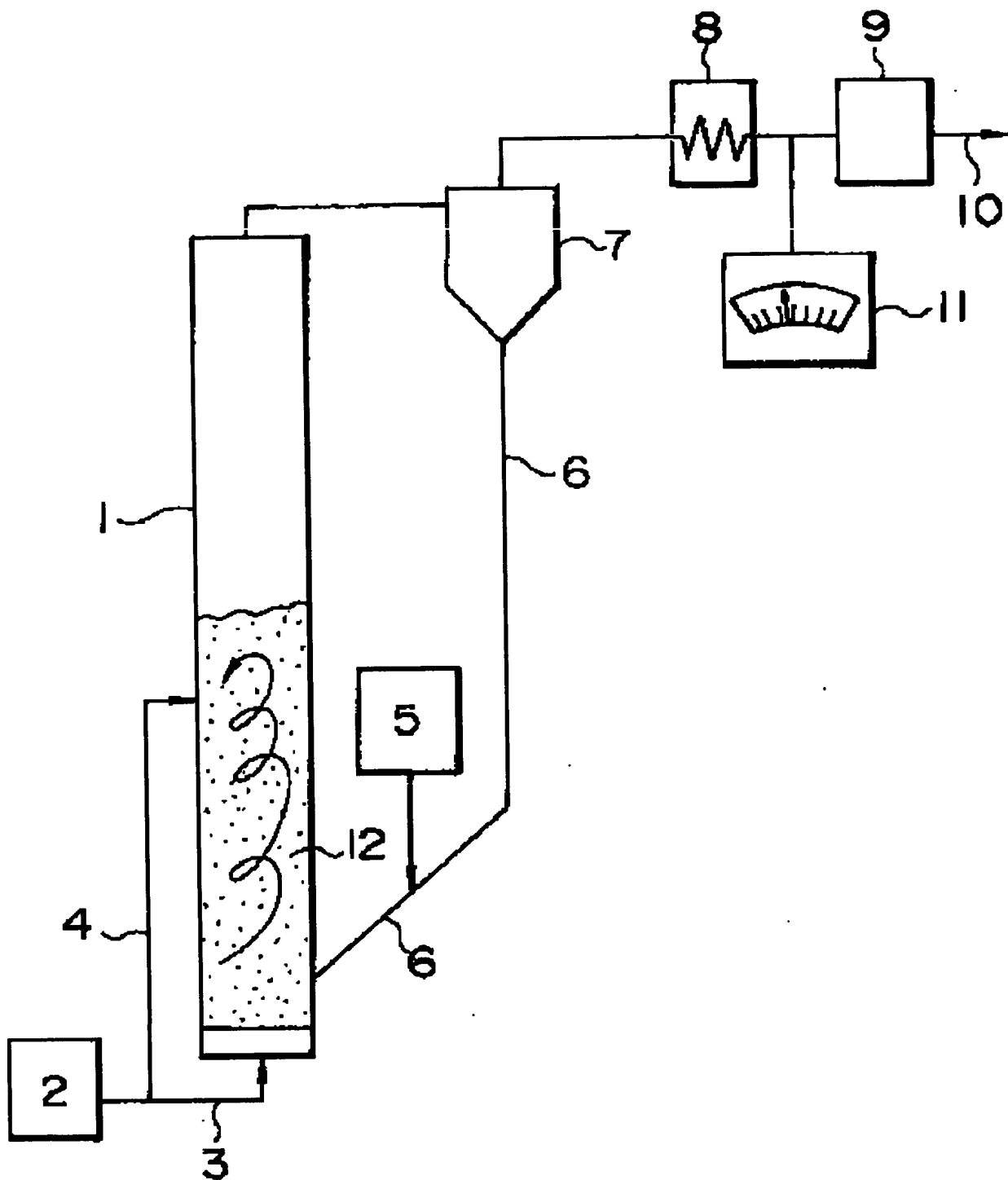
[0037]

[Effect of the Invention] According to this invention the above passage, the desulfurization approach of

the inflammable devulcanizing agent excellent in desulfurization effectiveness and the effective combustion gas using this inflammable devulcanizing agent was offered.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 2 5 3 7 2

(43) 公開日 平成5年(1993)5月21日

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 1 0 L 9/10  
10/04

識別記号

庁内整理番号

7106-4 H  
7106-4 H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-261868

(22) 出願日 平成3年(1991)10月9日

(71) 出願人 000183646  
出光興産株式会社  
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 591223091  
加藤 邦夫  
群馬県桐生市広沢町3丁目4279-67

(71) 出願人 591124352  
宝田 恭之  
群馬県桐生市相生町2丁目620-12-103

(72) 発明者 加藤 邦夫  
群馬県桐生市広沢町3丁目4279-67

(74) 代理人 弁理士 中村 静男

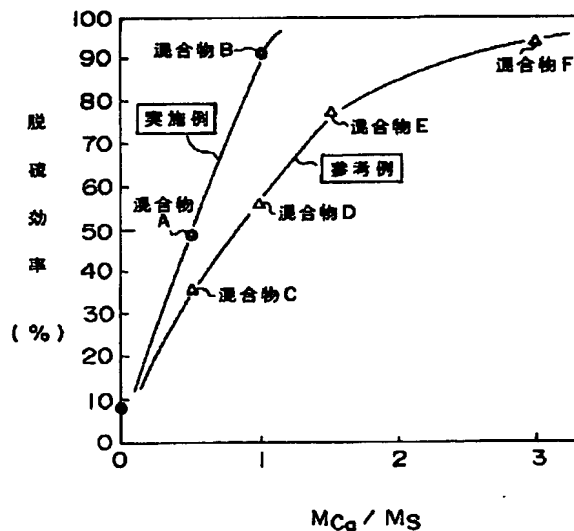
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可燃性脱硫剤およびこれを用いる燃焼ガスの脱硫方法

(57) 【要約】

【目的】 第1の目的は、燃料の燃焼により生じた燃焼ガス中の亜硫酸ガスを効果的に除去することができる脱硫剤を提供することであり、第2の目的は、上記第1の目的を達成する脱硫剤を用いて燃焼ガスの脱硫を効果的に行なうことができる方法を提供することにある。

【構成】 第1の目的は、無水、無灰分基準で炭素分が7.8重量%以下、イオウ分が0.5重量%以下である固形燃料にアルカリ土類金属化合物を担持してなり、前記固形燃料中のイオウに対するアルカリ土類金属化合物中のアルカリ土類金属のモル比 ( $M_A / M_S$ ) が1.0以上であることを特徴とする可燃性脱硫剤によって達成され、第2の目的は、上記可燃性脱硫剤の存在下に主燃料を燃焼させ、発生した燃焼ガス中の亜硫酸ガスを前記可燃性脱硫剤によって捕捉することを特徴とする燃焼ガスの脱硫方法によって達成された。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 無水、無灰分基準で炭素分が 78 重量%以下、イオウ分が 0.5 重量%以下である固形燃料にアルカリ土類金属化合物を担持してなり、前記固形燃料中のイオウに対するアルカリ土類金属化合物中のアルカリ土類金属のモル比 ( $M_A / M_S$ ) が 10 以上であることを特徴とする可燃性脱硫剤。

**【請求項 2】** 請求項 1 に記載の可燃性脱硫剤の存在下に主燃料を燃焼させ、発生した燃焼ガス中の亜硫酸ガスを前記可燃性脱硫剤によって捕捉することを特徴とする燃焼ガスの脱硫方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、可燃性脱硫剤およびこれを用いる燃焼ガスの脱硫方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 燃焼炉において石炭、石油コークス、重油、産業廃棄物などの燃料を燃焼する際に発生する亜硫酸ガスが大気に過剰に排出されると、酸性雨などの公害問題が引き起されるため、亜硫酸ガスを大気に排出する前に、これを除去することが行なわれている。そしてこのような亜硫酸ガスの除去方法として、燃料の燃焼中に燃焼炉内に石灰石等の脱硫剤を導入して、これと亜硫酸ガスとを反応させて、亜硫酸ガスを硫酸カルシウム（石膏）として除去する方法がある（以下この方法を従来方法 A という）。

**【0003】** また特表昭 64-50040 号公報には、石炭に酸化カルシウムを、石炭中のイオウに対する酸化カルシウム中のカルシウムのモル比 ( $M_{Ca} / M_S$ ) が 3 以下となるように担持して得たカルシウム担持石炭を用いて亜硫酸ガスを捕捉除去する方法が開示されている（以下この方法を従来方法 B という）。

**【0004】** さらに、1984 年 5 月 30 日にカルフォルニア工科大学の G. R. Gavalas らによって発表された論文 “Combustion of Calcium-Exchanged Coal; 2nd Quarterly Report” には、カルシウム担持褐炭の燃焼により生ずる亜硫酸ガスを褐炭に担持されたカルシウムによって捕捉、除去する方法が開示されている（以下この方法を従来方法 C という）。

**【0005】**

**【発明が解決しようとする課題】** 石灰石などの脱硫剤を炉内に投入する上記従来方法 A は、工業的に使用し得る石灰石などの脱硫剤の粒径が例えば 1~2 mm と大きいため、亜硫酸ガスとの反応が脱硫剤の粒子表面でのみ起り、粒子内部では起らないので、燃焼ガス中の亜硫酸ガスを 90% 以上の除去率で除去するためには、燃料中に含まれるイオウ分に対して 3~8 倍モル以上の脱硫剤を投入しなければならないという欠点がある。

**【0006】** また、カルシウム担持石炭を用いる従来方

法 B では、石炭中のイオウに対するカルシウムのモル比 ( $M_{Ca} / M_S$ ) が 3 以下の場合に、 $M_{Ca} / M_S$  が 3 を超える場合よりも高い脱硫効率を得られるが（特表昭 64-50040 号公報、第 (3) 頁左下欄 1~3 行などを参照）、 $M_{Ca} / M_S$  が 3 以下の場合であっても脱硫効率はそれ程には高くないという欠点がある。たとえば従来方法 B の実施例においては、カルシウムを担持するための石炭として歴青炭を用いているが、歴青炭にはカルシウムイオン交換能が殆んどなく、微細なカルシウム粒子を担持できないため、 $M_{Ca} / M_S$  が 1.16 で脱硫効率はわずか 43% と低い。なお、この従来技術 B は、カルシウム担持石炭の燃焼に関するもので、石炭、石油、産業廃棄物の燃焼に際して、カルシウム担持石炭を脱硫剤として用いるものではない。

**【0007】** さらにカルシウム担持褐炭を用いる従来方法 C では、用いられた褐炭が高いカルシウムイオン交換能を有するため、微細なカルシウム粒子を担持できるので、 $M_{Ca} / M_S$  が 1.7 で 90% 以上の脱硫効率を得られている。しかし褐炭の代りに歴青炭、無煙炭、石油コークス等を用いた場合、これらはカルシウムイオン交換能が低いため、1.7 という低い  $M_{Ca} / M_S$  では脱硫効率が低いという欠点がある。なお、この従来技術 C も、カルシウム担持褐炭の燃焼に関するもので、石炭、石油、産業廃棄物の燃焼に際して、カルシウム担持褐炭を脱硫剤として用いるものではない。

**【0008】** 従って本発明の第 1 の目的は、従来の脱硫剤の欠点を解消し、燃料の燃焼により生じた燃焼ガス中の亜硫酸ガスを効果的に除去することができる脱硫剤を提供することにある。

**【0009】** また本発明の第 2 の目的は、上記第 1 の目的を達成する脱硫剤を用いて燃焼ガスの脱硫を効果的に行なうことができる方法を提供することにある。

**【0010】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明の第 1 の目的は、無水、無灰分基準で炭素分が 78 重量%以下、イオウ分が 0.5 重量%以下である固形燃料にアルカリ土類金属化合物を担持してなり、前記固形燃料中のイオウに対するアルカリ土類金属化合物中のアルカリ土類金属のモル比 ( $M_A / M_S$ ) が 10 以上であることを特徴とする可燃性脱硫剤によって達成された。

**【0011】** 本発明の第 2 の目的は、上記可燃性脱硫剤の存在下に主燃料を燃焼させ、発生した燃焼ガス中の亜硫酸ガスを前記可燃性脱硫剤によって捕捉することを特徴とする燃焼ガスの脱硫方法によって達成された。

**【0012】** 以下、本発明を詳説する。本発明の可燃性脱硫剤においては、アルカリ土類金属化合物を担持するための固形燃料として、無水、無灰分基準で炭素分が 78 重量%以下、イオウ分が 0.5 重量%以下のものを用いる。炭素分を 78 重量%以下に限定する理由は、78 重量%を超えると、アルカリ土類金属とイオン交換し得

る成分（例えばカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基などの含酸素官能基）の割合が相対的に少なくなり、固形燃料へのアルカリ土類金属化合物の担持能が低下するのに対し、78重量%以下であると、イオウ交換し得る成分の割合が相対的に多くなり、所望のアルカリ土類金属化合物の担持能が得られるからである。炭素分は70重量%以下であるのが特に好ましい。

【0013】また固形燃料中のイオウ分を0.5重量%以下に限定する理由は、0.5重量%を超えると、得られる脱硫剤中のイオウ分が増加して亜硫酸ガスとの反応性が低下することにより脱硫効率が低下するのに対し、0.5重量%以下であると、所望の脱硫効率が得られるからである。イオウ分は0.2重量%以下であるのが特に好ましい。

【0014】本発明の可燃性脱硫剤を製造するための固形燃料の好ましい具体例としては、亜歴青炭、褐炭、草炭、泥炭などが挙げられる。この固形燃料の粒径は、本発明の可燃性脱硫剤と亜硫酸ガスとの反応性を高めるためには、小さい程好ましく、例えば2.0mm以下、特に0.5mm以下が推奨される。

【0015】上記固形燃料に担持されるアルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属を含み、アルカリ性を示すものであれば、特に制限はないが、アルカリ土類金属の酸化物または水酸化物を用いるのが好ましい。その具体例としては、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、BaO、Ba(OH)<sub>2</sub>、SrO、Sr(OH)<sub>2</sub>、RaO、Ra(OH)<sub>2</sub>、BeO、Be(OH)<sub>2</sub>が挙げられるが、特にCaO、Ca(OH)<sub>2</sub>が好ましい。

【0016】アルカリ土類金属化合物の固形燃料への担持は、例えば以下に行なわれる。すなわち、まず水100重量部に1～20重量部のアルカリ土類金属化合物を加えてアルカリ土類金属化合物の溶液を得、この溶液100重量部に1～100重量部の固形燃料を投入して1～20時間攪拌したのち、濾過、洗浄、乾燥する。

【0017】このようにして得られたアルカリ土類金属化合物担持固形燃料において、イオウに対するアルカリ土類金属のモル比( $M_A/M_S$ )は10以上に限定される。その理由は、 $M_A/M_S$ が10未満であると、アルカリ土類金属分が少なくなり、一方イオウ分が多くなって脱硫効率が低下するのに対し、 $M_A/M_S$ が10以上であると、所望の脱硫効率が得られるからである。 $M_A/M_S$ は50以上であるのが特に好ましい。

【0018】アルカリ土類金属化合物担持固形燃料において、アルカリ土類金属化合物の割合は全体の5～25重量%であるのが好ましい。上述のアルカリ土類金属化合物担持固形燃料からなる本発明の可燃性脱硫剤は、後述するように、石炭、石油コークス、重油、産業廃棄物などの主燃料を燃焼する際に、この主燃料中に導入する

と、燃焼により生じた燃焼ガス中の亜硫酸ガスを効率良く捕捉除去することができる。

【0019】次にアルカリ土類金属化合物担持固形燃料からなる、上述の可燃性脱硫剤を用いる燃焼ガスの脱硫方法について説明する。燃焼される主燃料はイオウ分を含むものであり、例えば次のようなものが挙げられる。

(i) 石炭、石油コークス、オイルサンド、ピートなどの固体燃料

(ii) 石炭に水を混合した擬似流体燃料

(iii) 重油、灯油、アルコール混合物などの液体燃料

(iv) LPG、LNG、工場排ガスなどの気体燃料

(v) ごみ、汚泥、プラスチック、スラッジなどの産業廃棄物

(vi) 上記(i)～(v)から選ばれた少なくとも2種の混合物

これら主燃料の燃焼は、700～950℃の温度で行なわれるが、上記可燃性脱硫剤の脱硫効率を上げるためには730～880℃の燃焼温度が特に好ましい。燃焼炉は、固定層、移動層、流動層、噴流層型の各燃焼炉が用いられるが、特に流動層燃焼炉を用いるのが好ましい。その理由は、流動層燃焼炉は燃焼温度が780～900℃と脱硫に適した温度で運転することができるからである。流動層燃焼炉の型式は問わず、常圧または加圧式でもよく、そしてバブリング型または循環型であってもよい。

【0020】本発明によれば、上記主燃料の燃焼に際して、アルカリ土類金属化合物担持固形燃料からなる可燃性脱硫剤を存在させる。このことは可燃性脱硫剤を燃焼前の主燃料に予め混合した後、燃焼炉に導入することにより、または可燃性脱硫剤と主燃料とをそれぞれ同時に燃焼炉に導入することにより達成される。

【0021】主燃料を可燃性脱硫剤の存在下に燃焼すると、主燃料の燃焼により生じた燃焼ガス中の亜硫酸ガスは可燃性脱硫剤と反応して硫酸カルシウムとなり、亜硫酸ガスが除去される。

【0022】本発明の可燃性脱硫剤においては、アルカリ土類金属イオンが固形燃料中のイオン交換性イオンとイオン交換することにより、アルカリ土類金属化合物が固形燃料に担持されている。従って固形燃料の全表面に亘って均一に担持された微細なアルカリ土類金属化合物が存在し、この微細なアルカリ土類金属化合物は亜硫酸ガスとの反応に有効に利用される。従って少ない脱硫剤の使用量で高い脱硫効率を得ることができる。例えば、可燃性脱硫剤の供給割合(F)は、式

【0023】

【化1】

$$F = \frac{M_A}{M_{\text{tot.S}}}$$

【0024】(式中、 $M_{\text{tot.s}}$  は全燃料(主燃料とともに可燃性脱硫剤中の固形燃料をも含む)に含まれるイオウ分のモル量であり、 $M_A$  は可燃性脱硫剤に含まれるアルカリ土類金属のモル量である)で示されるが、 $F$  が 1.0 である場合(可燃性脱硫剤中のアルカリ土類金属化合物の量が全燃料中のイオウの量と当量である場合)でも 90% 以上の脱硫効率を達成することができる。従って、本発明の燃焼ガスの脱硫方法においては、 $F$  の値は従来の石灰石などを投入する方法に比べて低くてよく、1.0 またはその近傍で十分である。

#### 【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明する。

#### 【0026】(1) 可燃性脱硫剤の製造

アルカリ土類金属化合物が担持される固形燃料として、豪州、ビクトリア州産の褐炭(ヤルーン炭)を用いた。その粒径は 0.25~1.0 mm であり、その成分組成は以下の通りである。

水分	34.3wt%
灰分	0.7wt%
炭素分	42.6wt% (無水、無灰分基準で 65.5wt%)
水素	3.0wt%
窒素分	0.65wt%
イオウ分	0.06wt% (無水、無灰分基準で 0.09wt%)

【0027】水 10 kg に上記固形燃料 2 kg およびアルカリ土類金属化合物として水酸化カルシウム(JIS 1 級品) 0.5 kg を加えて混合し、6 時間おきに強く攪拌し、24 時間後、目開き 0.25 mm のふるいを用いて脱水し、水道水 200 リットルで洗浄し、107℃ で保持された電気炉内で 12 時間乾燥して、カルシウム担持褐炭からなる本発明の可燃性脱硫剤を得た。この脱硫剤の分析結果は以下の通りである。

#### (i) 組成 (JIS M 8812)

水分	6.0wt%
灰分	15.7wt%
炭素分	51.3wt%
水素	3.6wt%
窒素分	0.78wt%
イオウ分	0.07wt%

#### (ii) カルシウム含量 (JIS M 8813)

11.4wt% (担持炭の無水ベースの単位重量に対するカルシウムの重量百分率)

#### (iii) カルシウム/イオウのモル比 ( $M_{\text{Ca}}/M_{\text{S}}$ )

$M_{\text{Ca}}/M_{\text{S}} = 8.0$

#### 【0028】(2) 燃焼ガスの脱硫

燃焼される主燃料として、豪州、クイーンズランド州産の歴青炭(エベネザ炭)を用いた。その粒径は全量 2 mm 以下であり、その組成は以下の通りである。

水分	6.4wt%
灰分	13.1wt%
炭素分	65.1wt%
水素	5.2wt%
窒素分	1.3wt%
イオウ分	0.43wt%

上記主燃料各 100 kg に、可燃性脱硫剤として上記

(1) で得られたカルシウム担持褐炭を 2.7 kg、5.4 kg それぞれ混合して、全燃料中に含まれるイオウのモル量 ( $M_{\text{tot.s}}$ ) に対するカルシウム担持褐炭中に含まれるカルシウムのモル量 ( $M_{\text{Ca}}$ ) の混合比 ( $M_{\text{Ca}}/M_{\text{tot.s}}$ ) がそれぞれ 0.5、1.0 である燃料混合物 A、B を得た。

【0029】上記混合物 A、B の燃焼には、図 1 に示す常圧循環式流動層燃焼炉を用いた。図 1 において、燃焼炉 1 は、内径 100 mm、高さ 5 m であり、その内部には、流動媒体として、粒径 0.1~0.25 mm の多孔質アルミナ粒子 12 が重量で 12 kg 充填されている。

【0030】この燃焼炉 1 に燃焼用空気 2 を、燃料に対し化学量論比で 1.2 の割合で燃焼炉 1 へ供給した。なお燃焼用空気 2 は、その 65 wt% を一次空気供給管 3 から燃焼炉 1 の底部へ、そしてその 35 wt% を二次空気供給管 4 から燃焼炉 1 の中段部へ供給した。

【0031】主燃料-カルシウム担持褐炭混合物 5 (燃料混合物 A、B) を 4 kg/hr の供給速度で燃料管 6 を經由して燃焼炉 1 の下部へ供給し、炉内に導入された燃焼用空気 2 によって流動状態を保ちながら、850℃ の温度で燃焼させた。

【0032】燃焼後の燃焼ガスと粒子との混合物を燃焼炉 1 の頂部よりサイクロン 7 に導き、ここでガスと粒子とを分離した。分離した粒子は燃料管 6 により燃焼炉 1 に戻され、一方ガスは、サイクロン 7 の頂部から冷却器 8 に導かれ、ここで冷却され、除じん器 9 を経て煙道 10 から外部へ排出された。

【0033】本実施例においては、冷却器 8 と除じん器 9 との間のガスを連続的にサンプリングし、ガス分析器 11 により亜硫酸ガス濃度を測定して、脱硫効率を求めた。また除じん器 9 で捕集された固形分についても、その重量を求め、灰分量 (JIS M 8812) を測定した。結果は表 1 および図 2 に示す。

【0034】なお参考例として、実施例と同一の主燃料各 100 kg に炭酸カルシウム(粒径:全量 1 mm 以下)を 0.67 kg、1.34 kg、2 kg、4 kg それぞれ混合して、燃料中に含まれるイオウのモル量 ( $M_{\text{S}}$ ) に対する炭酸カルシウム中に含まれるカルシウムのモル量

( $M_{\text{Ca}}$ ) の混合比 ( $M_{\text{Ca}}/M_{\text{S}}$ ) がそれぞれ 0.5、

1. 0、1. 5、3. 0である燃料混合物C、D、E、  
Fを得、この混合物C、D、E、Fについても実施例と  
同様に燃焼試験を行なった。その結果も表1および図2\*

\*に示す。

【0035】

【表1】

表 1

	実 施 例		参 考 例			
	燃 料 混合物 A	燃 料 混合物 B	燃 料 混合物 C	燃 料 混合物 D	燃 料 混合物 E	燃 料 混合物 F
$M_{Ca}/M_S$	0.5*	1.0*	0.5	1.0	1.5	3.0
排ガス中の $SO_2$ 濃度 (ppm)	184	31	242	157	82	20
脱硫効率 (%)	49.0	91.5	33.6	57.1	77.2	94.4
排出灰分量 (kg/hr)	—	0.680	—	—	—	0.780

\*  $M_{Ca}/M_{tot.S}$  を示す。

$M_{tot.S}$  : 全燃料 (主燃料とともに可燃性脱硫剤中の固形燃料も含む) に含まれる  
イオウ分のモル量

$M_{Ca}$  : 可燃性脱硫剤に含まれるカルシウムのモル量

【0036】表1および図2に示す結果より、脱硫効率  
90%を達成するのに、参考例によれば $M_{Ca}/M_S$  が約  
3程度であることが必要であるのに対し、実施例によ  
れば $M_{Ca}/M_S$  が約1程度で可能となり、必要カルシウム  
量を約1/3に低減できる。また排出灰分量も参考例よ  
りも実施例の方が約10%減少できるので、その分だけ  
灰分の処理コストを低減できる。

【0037】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、脱硫効  
率にすぐれた可燃性脱硫剤およびこの可燃性脱硫剤を用  
いた効果的な燃焼ガスの脱硫方法が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃焼ガスの脱硫方法を実施するに好適  
な装置の概略図である。

【図2】実施例および参考例における脱硫効率を示すグ  
ラフである。

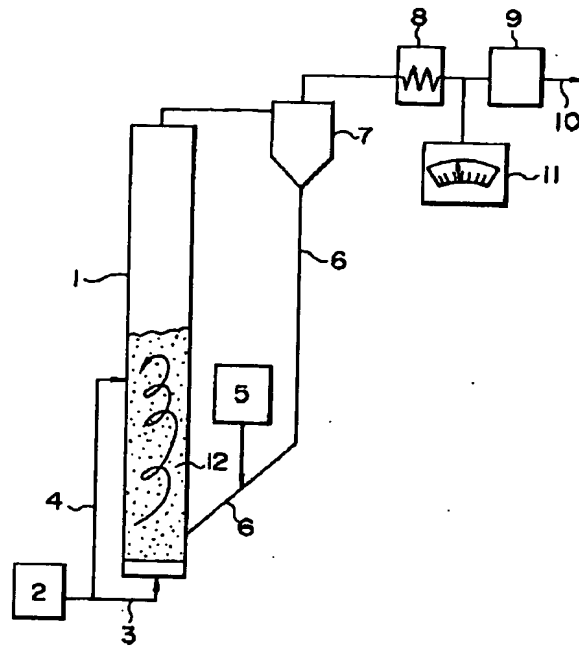


## 【符号の説明】

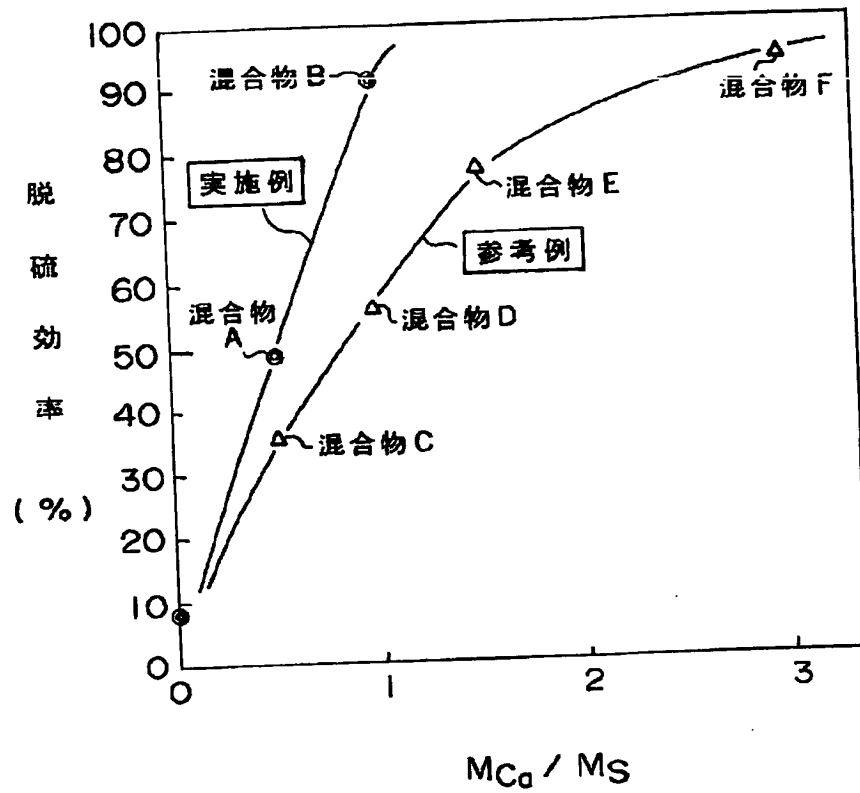
- 1 燃焼炉  
 2 燃焼用空気  
 3 一次燃焼用空気供給管  
 4 二次燃焼用空気供給管  
 5 燃料混合物

- 6 燃料管  
 7 サイクロン  
 8 ガス冷却器  
 9 除じん器  
 10 煙道  
 11 ガス分析計

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 宝田 恭之  
群馬県桐生市相生町 2-620-12-103

(72) 発明者 藤原 尚樹  
千葉県袖ヶ浦市中袖 3 番地 1 出光興産株式会社内